Untersuchungen über innere Wärmeleitung und elektrisches Leitvermögen von Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Fritz Kohlrausch

aus Hannover.

ACAD. LIBRAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1904.

Referent: Professor Dr. **R. Wachsmuth.**

Dem Andenken meines Vaters.

Inhalt.

Erster Teil: Prüfung einer Methode zur gleichzeitigen Bestimmung beider Leitvermögen.

1. Versuchsanordnung;
2. Theoretische Grundlage und Besprechung der Versuchsbedingungen:
   A. Wärmeleitung;
   B. Elektrisches Leitvermögen.

Zweiter Teil: Ansatz und Ausführung einiger Messungen.

1. Lösungen:
   a. Herstellung;
   b. spezifisches Gewicht;
   c. Meßflasche.
2. Bestimmung einer Vergleichskapazität;
3. Leitvermögen von $^1/_{1000}$ K Cl;
4. Bestimmung der Kapazität der Kupferplatten:
   a. durch Rechnung;
   b. durch Aichung mit $^1/_{1000}$ K Cl.
5. Völlige Durchführung einer Messung beider Leitvermögen für Wasser.

Dritter Teil: Tabellarische Zusammenstellung solcher Messungen für K Cl, $C Cl_3 COOH$ (Trichloressigsäure) und $H_3 BO_3$ (Borsäure) mit Rücksicht auf die Beziehung beider Leitvermögen zueinander.

Die in der folgenden Abhandlung zu lösende Aufgabe gliedert sich in drei Teile:

Der erste soll eine von Herrn Prof. Dr. R. Wachsmuth[1] gegebene Bestimmungsmethode zur **gleichzeitigen** Messung der inneren Wärmeleitung sowie der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten bezüglich ihrer Durchführbarkeit prüfen.

Im zweiten Teile wird der Ansatz und die Ausführung einiger Messungen beschrieben.

Der dritte Teil stellt die gewonnenen Versuchsresultate zusammen und sucht zwischen beiden, der Wärme- wie der Elektrizitätsleitung, eine Beziehung zu finden, wie sie für feste Körper, speziell für Metalle, durch die Untersuchungen von W. Jäger und H. Diesselhorst — Abhandlungen III der „Physikalisch-Technischen Reichsanstalt“ — bereits zusammengestellt ist.

Erster Teil.

Prüfung der Methode.

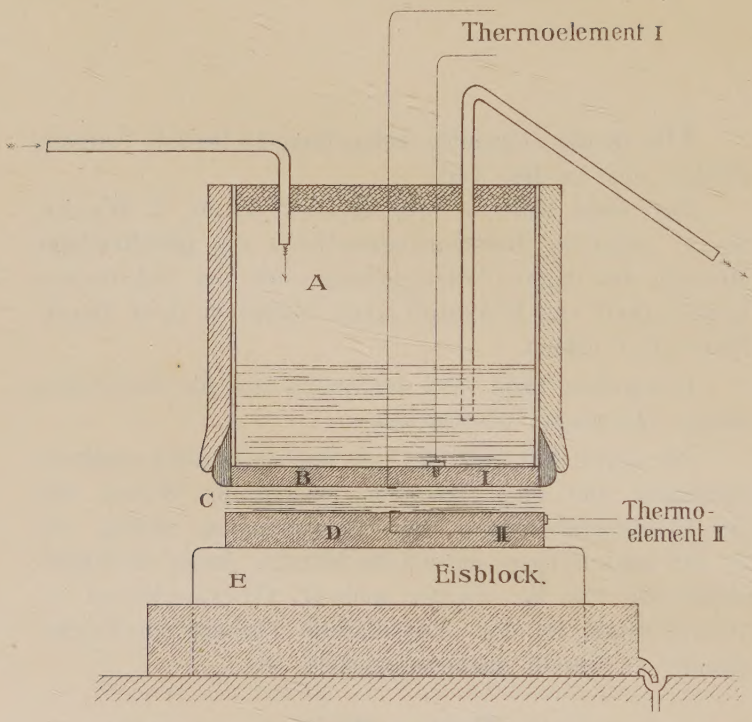
1. Versuchsanordnung.

Der immerhin komplizierte Apparat einer derartigen Untersuchung bedurfte der sorgfältigsten Durchführung und erfordert nicht nur eine genaue Beschreibung seiner Teile, sondern auch bei jedem derselben eine nach Möglichkeit gründliche Besprechung der zu vermeidenden Fehlerquellen.

[1] Phys. Zeitschrift III, p. 79, 1901.

Als Übersichtsskizze dient:

Fig. 1a.

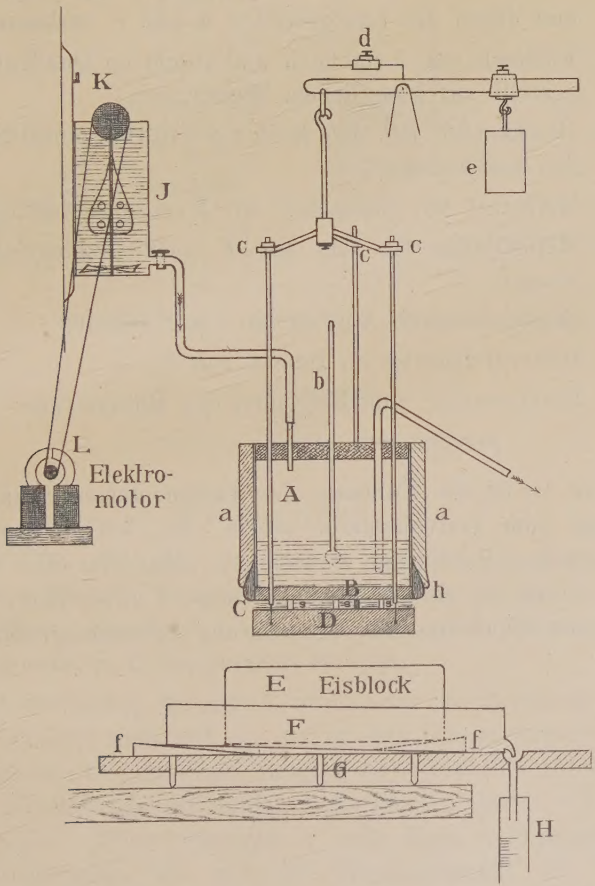


Zur Erläuterung der Figur sei folgendes hinzugefügt. Durch das Gefäß A, das nach unten durch eine angekittete Kupferplatte B — auch mit I bezeichnet — abgeschlossen ist, fließt aus einem größeren Wasserreservoir ein konstanter Wärmestrom. In einer Entfernung von wenigen Millimetern — 1,58 — befindet sich die stärkere Kupferplatte D — oder im Gegensatz zu B auch II benannt — von gleichem Querschnitt. Der Raum zwischen I und II dient zur Aufnahme der zu messenden Flüssigkeit C. Den Abschluß nach unten bildet der Eisblock E, dessen Schmelzwasser aufgefangen und gemessen wird. Es fließt somit ein stationäres Wärmegefälle von

A nach E. Die gezeichneten Thermoelemente dienen zur Temperaturbestimmung an den Grenzflächen der Flüssigkeit. Die Einführung des Wechselstromes zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt an den Kupferplatten selbst.

Zur Wahrung übersichtlicher Besprechung erfolgt unter 1b die Zeichnung der gesamten für die Wärmeleitung erforderlichen Anordnung unter Fortlassung der Thermoelemente.

Fig. 1b.



Beschreibung:

A = Glasgefäß umgeben von der Filzhülle a, im Innern Thermometer b;

B = obere Kupferplatte (dick 0,5 cm) an A durch Kitt h befestigt;

C = Raum für bereits gezeichnete Flüssigkeit — durch 0,158 cm dicke Glasklötzchen g bestimmt;

D = untere Kupferplatte (dick 1,4 cm) durch die Schrauben c in der Aufhängevorrichtung gehalten und durch die Laufgewichte d und e ausbalanciert;

E = Eisblock (ca. 7 cm hoch und 16 cm im Quadrat, hergestellt auf künstlichem Wege);

F = Blechkasten mit den Keilen f zur Horizontalstellung des Eisblockes;

G = Holzbrett mit Schrauben zur Horizontalstellung;

H = Meßzylinder für das aus F ausfließende Schmelzwasser;

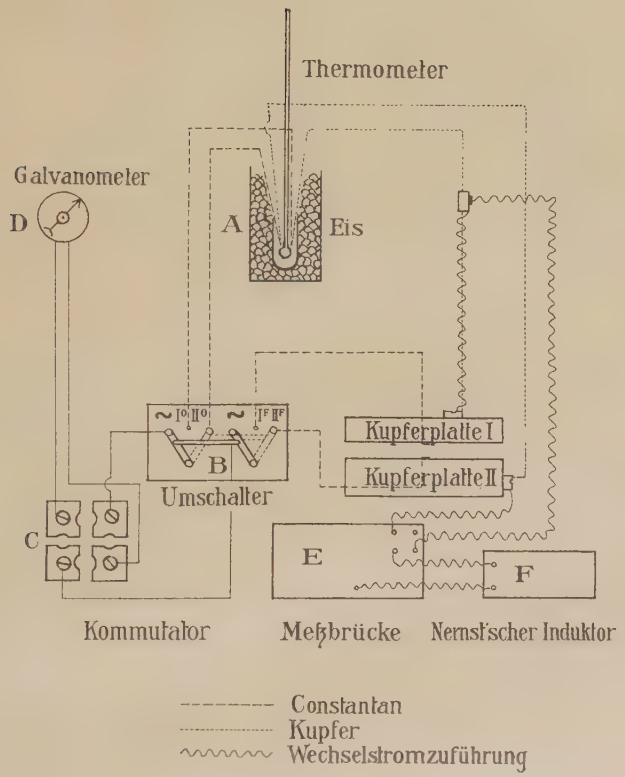
J = Wasserreservoir von ca. 60 Liter Inhalt;

K = Rührvorrichtung im Innern von J;

L = Elektromotor zum Betreiben des Rührwerkes.

In 1c ist die Führung der Thermoelemente und Zuleitung zum Galvanometer sowie die Verbindung zur elektrischen Meßbrücke gezeichnet. Man hat sich natürlich 1b und 1c als übereinander liegend zu denken, beide sind nur behufs besserer Orientierung getrennt gezeichnet.

Fig. 1c.



Beschreibung:

A = Gefäß mit Eis, in dessem Inneren ein kleineres Gefäß mit Eiswasser den zweiten Lötstellen der Thermoelemente I und II eine nach Möglichkeit konstante 0-Temperatur verleiht.

B = Umschalter, der in 3 Stellungen zu benutzen ist. Schaltet man auf ~, so ist das Galvanometer ausgeschaltet. In dieser Stellung geschieht die elektrische Widerstandsbestimmung. Stellung I^0 bezw. I^F verbindet Thermoelement I mit dem Galvanometer, desgleichen II^0 und II^F Thermoelement II. Der

Index ^{0} besagt nur, daß Lötstelle auf Eis, der Index ^{F}, daß Lötstelle in der Flüssigkeit gemeint ist;

C = Kommutator für Galvanometerzuleitung;

D = Deprez d'Arsonval-Galvanometer von der Empfindlichkeit 10^{-10}, angefertigt von Siemens & Halske;

E = Präzisionsmeßbrücke mit Vorschaltwiderständen nach Kohlrausch, angefertigt von Hartmann & Braun;

F = Nernst'scher Induktor mit Saitenunterbrecher.

Zur Erläuterung des Meßvorganges sei an dieser Stelle die Bedienung der Apparate eingeschaltet. Zunächst wird das Wasser im Reservoir mit Hilfe eines Elektromotors, dessen Tourenzahl beliebig zu variieren ist, stetig gerührt. Es genügt, wenn die Riemenübertragung auf der Scheibe des Motors schleift, eine Vorkehrung, die sich mit Rücksicht auf den sehr großen zu überwindenden Widerstand der Wassermassen vorteilhaft erwies. Ist das Wasser auf beliebig gewählte, konstante Temperatur gebracht, so kann entweder die Bewegung ausgeschaltet, was bei den Untersuchungen meist geschah, oder bis auf ein geringes herabgemindert werden. In beiden Fällen erwies sich die Temperatur stets als ausreichend konstant. Währenddessen wurde der Eisblock in seinem Blechkasten F horizontal gebettet, der Kasten selbst wurde an der der Ausflußöffnung entgegengesetzten Seite durch einen Keil soweit gehoben, daß das Wasser bequem ablaufen konnte; naturgemäß mußte der Eisblock selbst an der Ausflußseite durch entsprechenden Keil wieder horizontal gestellt werden. Eine Einstellung mit der Libelle erübrigte sich, da man mit Hilfe der Schrauben im Holzbrett G nach Augenmaß genügend genau zu der bereits horizontal gestellten Kupferplatte H parallel einstellen konnte, wenn man letztere nur weit genug senkte. Wurde

nun der Hahn des Wasserreservoirs völlig geöffnet, so durchfloß ein konstanter Wärmestrom unser Gefäß A. Hatte man den ganzen Apparat mit Hilfe der Laufgewichte e und d ausbalanciert, so wurde er vorsichtig auf den Eisblock herabgelassen. Dieses Ausbalancieren erwies sich nach mehreren Versuchen als durchaus notwendig zur Vermeidung schädlichen Überdrucks, jedoch auch in dieser Ausführung als hinreichend, da sich die Platte doch ein wenig am Eise festsog.

Nach kurzer Zeit, etwa $^1/_2$ Minute, war ein gleichmäßiger Zustand im allgemeinen eingetreten, was sich aus den Ablesungen des Meßzylinders H ergab, der eine Genauigkeit bis auf $^1/_{10}$ ccm bequem gestattete. Ein Regulieren des Tropfenfalles wurde dadurch angestrebt, daß der Ausflußtrichter jeden Tropfen an den gefetteten Rand des Zylinders brachte, in welchem dann ein regelmäßiges Gleiten des Wassers sich einstellte. Abgelesen wurde zeitweilig alle $^1/_2$ Minute, oder auch jede Minute. Aus den Ablesungen berechnete man das Mittel pro Minute. In gleicher Weise wurde vor oder nach dem Versuch — zeitweilig auch in doppelter Form — die Menge an Schmelzwasser bestimmt, die sich ausschließlich als Folge der Zimmertemperatur ergab, hier wurde alle 3 oder 5 Minuten abgelesen und wieder pro Minute der Mittelwert berechnet. Brachte man diesen Wert vom ersten Resultat in Abzug, so hatte man diejenige Menge Schmelzwasser, die allein auf Rechnung des Wärmezuflusses durch die Kupferplatte zu setzen war.

Es ist leicht einzusehen, daß die Güte des Eises von erheblicher Bedeutung sein mußte, daß größere Luftblasen und sonstige Unregelmäßigkeiten gefährlich werden konnten. Deshalb wurde nur Kunsteis zu den Versuchen benutzt, das täglich in einem etwa 1 Meter langen Stücke analog den bereits gegebenen Maßen (Beschreibung zu Figur 1b) mit besonderer Vorsicht her-

gestellt wurde.[1] Das Eis wurde mit solcher Sorgfalt zum Gefrieren gebracht, daß auf 1—2 cm von der Oberfläche ab kaum eine Luftblase mit der Lupe zu erkennen war.

Während die Bedienung des Eises sowie das Ablesen des Schmelzwassers eines besonderen Beobachters[2] bedurfte, wurde von dem Verfasser selbst oder auch wechselseitig der Gang der Temperatur an den Grenzflächen der Flüssigkeit mit Hilfe der Thermoelemente I und II am Galvanometer beobachtet. Die Herstellung der Thermoelemente bis zur endgültigen Benutzung machte unvorhergesehene Schwierigkeiten. Hatte man die Elemente zunächst aus Eisen und Konstantan zusammengesetzt und beide Drähte durch jede der Platten isoliert von diesen und isoliert von einander genau bis zur Plattenoberfläche geführt, so stellte sich trotz sorgfältigster Isolation beim Aichen im Wasserbade doch sehr bald ein Rosten des Eisens ein. Zudem war man nie genau orientiert, ob die Isolation genau bis zur Grenzfläche gelungen, dies aber war bei der geringen Dicke der Flüssigkeitsschicht unbedingt erforderlich. Man wählte deshalb später Thermoelemente von allerdings geringerer elektromotorischer Kraft, was jedoch bei der Empfindlichkeit des Galvanometers keine Rolle spielte, nämlich Kupfer und Konstantan. Dies gewährte neben anderem den Vorteil, daß die Kupferplatten selbst als der eine Leiter des Elementes benutzt werden konnten, und somit nur der Konstantandraht isoliert durch die jeweilige Kupferplatte geführt werden mußte. Die Isolation konnte dabei über die Grenzfläche noch hinausgehen, die umgebogene Spitze des Konstantandrahtes mußte nur fest auf die Kupferplatte gedrückt

[1] Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Kommerzienrat Mahn, dem Direktor der hiesigen Mahn & Ohlerich'schen Brauerei, der in liebenswürdigster Weise monatelang dieses Eis unentgeltlich zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[2] Ich bin Herrn Ingenieur Gurnik für liebenswürdige Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet.

und hier vorsichtig festgelötet werden, was nach einigem Probieren unschwer gelang. Es ist nun ersichtlich, daß dort, wo der Konstantandraht das Kupfer selbst innig berührte, und nur hier, die für unser Thermoelement maßgebliche Stelle sich befand, und somit die Oberflächen der Kupferplatten, d. h. die Grenzen unserer Flüssigkeitsschicht, den Temperaturgang bestimmten. Im Laufe der Messungen wurden alle Übergangsstellen, insonderheit Umschalter und Kommutator (s. Figur 1c), aus Kupfer gefertigt, die ganze Strombahn isoliert und das Galvanometer durch Watteumhüllung vor jeder äußeren Wärmewirkung geschützt. Auf diese Weise gelang es, bei gleicher Dimensionierung und Anordnung der Thermoelemente für beide genau analoge Galvanometerausschläge bei gleicher Temperatur zu erzielen. Die Aichung der Thermoelemente erfolgte einzeln; die Differenzschaltung, die in einer später noch zu besprechenden Arbeit von R. Weber[1] erfolgreich angewandt wurde, mußte fallen gelassen werden, da sie vielleicht infolge elektromotorischer Kräfte in Gestalt galvanischer Ströme in der Regel versagte. Behufs Aichung der Thermoelemente, die natürlich vor Beginn aller Messungen hatte stattfinden müssen, wurde die Temperatur der äußeren mit dem Index ^{0} versehenen Lötstelle auf annähernd 0^0 gebracht. Zu diesem Zwecke tauchte sie in das in Figur 1c gezeichnete Glasgefäß, dessen Wasser durch in A befindliches Eis auf niederer Temperatur gehalten wurde. Die Temperatur der in diesem Wasser befindlichen Lötstelle wurde an einem wiederholt geaichten Thermometer, das 50stel Grade abzulesen gestattete, dadurch genau fixiert, daß Thermometerkugel und Lötstelle im Glasinnern auf gleicher Höhe gehalten wurden. Frühere Messungen im Ölbad hatten bei geringer Verschiebung beider gegen einander schon meßbare Fehler geliefert. Die andere, innere, mit dem Index ^{F} bezeichnete Lötstelle wurde im Wasserbade langsam

[1] Ann. d. Phys. 11, p. 1047, 1903.

erwärmt, und ihre Temperatur unter sorgfältigem Rühren an gleichfalls genau geaichtem Thermometer bestimmt. Für diese Temperaturen wurden die zugehörigen Galvanometerausschläge abgelesen. Zu dem Zwecke wurde mit Hilfe des unter B, Figur 1c, gezeichneten Umschalters, dessen Bügel gegen die Hand und gegen die Kupferbestandteile isoliert war, je nach Bedarf Thermoelement I oder II mit dem Galvanometer verbunden. In jedem Falle wurde durch den Kommutator C d. h. durch entsprechendes Einsetzen eines Kupferstöpsels der Ausschlag nach rechts wie links bestimmt und aus beiden der eigentliche Wert ermittelt.

Es wurde eine große Anzahl von Ausschlägen bestimmt und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Thermoelement I.		Thermoelement II.	
Temperatur	Skalenteile (in $^1/_{10}$ mm)	Temperatur	Skalenteile
3°, 90	25,70	4°, 50	29,95
5°, 22	35,55	6°, 08	41,00
5°, 94	40,95	7°, 12	49,00
6°, 64	45,50	8°, 50	58,50
8°, 35	57,20	9°, 73	67,50
8°, 57	58,55	10°, 44	72,15
10°, 39	71,65	11°, 35	78,60
11°, 20	77,50	12°, 28	85,75
11°, 35	78,60	13°, 12	92,05
11°, 73	82,15	13°, 67	95,60
12°, 35	85,95	14°, 63	101,85
12°, 38	86,55	15°, 38	108,00
12°, 60	87,95	15°, 97	112,35
13°, 01	90,75	16°, 31	115,40
13°, 46	94,10	19°, 66	139,10
13°, 53	94,90		
13°, 70	95,80		
13°, 78	96,60		
14°, 54	102,30		
14°, 76	103,25		
15°, 82	110,65		
16°, 22	114,90		
17°, 30	122,60		

Auf Grund dieser Tabelle wurden die Temperaturen als Abscissen, die Galvanometerausschläge als Ordinaten eingetragen. Man fand, daß die Kurve nicht nur eine völlig gerade Linie repräsentierte, sondern auch für beide Thermoelemente ein und dieselbe war. Für die eigentlichen Messungen brauchte somit nur der Ausschlag fixiert und später die Temperatur aus der Kurvenzeichnung, die in entsprechend großem Maßstabe angelegt war, entnommen zu werden. Allerdings mußte die jedesmalige Temperatur der 0-Lötstellen im Eisgefäß durch Addition in Rechnung gesetzt werden, da man bei Berechnung der Tabelle die entsprechende Reduktion der Temperatur auf 0^0 zugrunde gelegt hatte.

In dieser Weise konnte mit zuverlässiger Genauigkeit die Temperatur für die Grenzflächen der Flüssigkeit bis auf $0^0,01$ genau bestimmt werden.

Um die ungefähre Temperatur des zufließenden Wassers im Glasgefäß A jederzeit rasch ablesen zu können, diente das in Figur 1b gezeichnete Thermometer b. Dies erwies sich als nützlich, da man innerhalb gewisser Temperaturgrenzen insofern zu bleiben gezwungen war, als Temperaturen über 25^0 im allgemeinen schon ein für genaue Beobachtung zu rasches Schmelzen des Eises ergaben, andererseits Temperaturen unter 12^0 zu wenig Schmelzwasser pro Minute lieferten, und somit der Einfluß der Zimmertemperatur unverhältnismäßig stark sich hätte geltend machen müssen.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden stets eine Zeitlang vor Beginn jeden Versuches zwischen die sorgfältig gereinigten und mit Alkohol abgeriebenen Platten gebracht. Das Einfüllen geschah mit Hilfe eines Trichters, dessen Spitze feiner ausgezogen war, die Flüssigkeit hielt sich vermöge der Adhäsion in dem ihr vorgeschriebenen Raume.

Bezüglich der Versuchsanordnung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit darf, so große Schwierig-

keiten die eigentliche Messung auch anfangs bereitete, wohl nur auf Figur 1c und deren genaue Beschreibung hingewiesen werden, umsomehr als alle Einzelheiten und Kunstgriffe sich in der später noch angegebenen Literatur bis in das Kleinste verzeichnet finden.

2. Theoretische Grundlage und Besprechung der Versuchsbedingungen.

A. Wärmeleitung.

Bezüglich der Wärmeleitung wird zurückgegriffen auf die von Herrn H. F. Weber[1] veröffentlichte Arbeit: „Untersuchungen über die Wärmeleitung in Flüssigkeiten".

Seine Versuche bilden den Grundstock der unter 1b beschriebenen Anordnung; hinsichtlich ihrer Anwendung wird jedoch ein völlig verschiedener Weg gewählt. Diente bei ihm der Eisblock zur Herstellung einer konstanten 0-Temperatur und wurde die eigentliche Wärmeleitung nach Überstülpen eines auf 0° gehaltenen Zylinders aus dem zeitlichen Verlauf der Abkühlung unter Anwendung komplizierter Formeln berechnet, so wird hier aus dem ablaufenden Schmelzwasser (bei stationärer Wärmeströmung vom oberen Gefäß über die Kupferplatten und zwischenliegende Flüssigkeitsschicht zum Eisblock) die in der Zeiteinheit wirksame Wärmemenge Q gemessen.

Für diese gilt unter der Voraussetzung des Falles von Fouriers unbegrenzter Mauer die Formel:

$$Q = \frac{\lambda \cdot q \cdot (t_1 - t_2)}{d},$$

wo λ den inneren Wärmeleitungskoeffizienten, q die Größe der von der Wärme durchsetzten Fläche, d die Dicke der

[1] Wied. Ann. 10, p. 103, 1880.

Flüssigkeitslamelle, t_1 resp. t_2 die Temperatur an ihren Grenzen bedeutet.

Die für obige Formel zu erfüllenden Bedingungen sind unter Hinweis auf eine Arbeit von Herrn R. Weber[1] in folgenden 4 Punkten kurz zusammengefaßt:

1. Die Flüssigkeit muß von zwei parallelen Ebenen begrenzt sein;
2. alle Punkte derselben Begrenzungsebene sollen dieselbe Temperatur t_1 bezw. t_2 haben;
3. die Temperatur der Begrenzungsflächen soll beliebig lange dieselbe bleiben;
4. die Wärmeüberführung soll bloß durch Leitung und nicht durch Strahlung geschehen.

Betrachten wir nun den ersten Punkt, so ist zwar die Begrenzung durch zwei unendliche, parallele Flächen nicht ausführbar. Da aber der Kern der Bedingung darin zu sehen ist, daß der Wärmedurchgang durch irgend einen vertikalen Zylinder (hier obere Kupferplatte) genau unter denselben Bedingungen und auf dieselbe Weise geschieht wie durch einen anderen vertikalen Zylinder (untere Kupferplatte), so wird die Bedingung erfüllbar. Die untere Kupferplatte wird mit Hilfe der in der Aufhängevorrichtung gezeichneten Schrauben c nach einer Libelle horizontal gerichtet, die obere Kupferplatte dadurch, daß sie mittels dreier planparalleler Glasklötzchen auf der unteren Platte ruht.

Der zweite Teil der Forderung, daß alle Punkte derselben Begrenzungsebene dieselbe Temperatur haben sollen, wird für die obere Fläche dadurch gewährleistet, daß ein andauernder Zu- und Abfluß des auf konstanter Temperatur befindlichen Wassers die ganze Fläche überströmt und uns eines Rührers somit überhebt. Alle Punkte der unteren Grenzfläche sind ebenso auf ein und derselben Temperatur, der „Eistemperatur“. Hier wird

[1] Ann. d. Phys. 11, p. 1047, 1903.

die Gleichmäßigkeit der Temperatur durch den Umstand gesichert, daß das Eis die Kupferplatte auf ihrer ganzen Ausdehnung und darüber hinaus berührt, und daß die Kupferplatte dick ist. Die Temperatur der unteren Grenzschicht der Flüssigkeit kann trotz des verwendeten Eises und trotz des Kupfers naturgemäß nicht 0° betragen, sondern muß höher liegen. Denn schon die unter der Kupferplatte am Eise liegende Flüssigkeitsschicht muß eine höhere Temperatur als 0° haben, sonst würde das Eis garnicht schmelzen. Daraus folgt, daß die Temperatur von jener Flüssigkeitsschicht ab bis zur unteren Fläche des Kupfers, bis zur oberen Fläche des Kupfers, bis an die Grenzschicht der Flüssigkeit mehr und mehr zunehmen muß. Aus ähnlichem Grunde ist die Temperatur der oberen Grenzfläche der Flüssigkeit nicht diejenige, die das Thermometer b anzeigt, sondern sie ist tiefer. Aus den Ablesungen mit Hilfe der Thermoelemente wurden beide Schlußfolgerungen jedesmal bestätigt gefunden.

Die Erfüllung der dritten Forderung, daß die Temperatur der Begrenzungsflächen beliebig lange dieselbe bleiben soll, ist gegeben durch ausreichende Menge (60 Liter) des im Reservoir befindlichen Wassers und genügende Größe des Eisblockes.

Gewisse Schwierigkeiten entstehen erst angesichts der vierten Forderung: „Die Wärmeüberführung soll bloß durch Leitung, nicht durch Strahlung geschehen".

Als Maß für unsere Wärmemenge dient nämlich das Äquivalent des abfließenden Schmelzwassers, in unserer Gleichung wird aber die in der Flüssigkeit wirksame Wärmemenge Q gefordert. Somit entsteht die Frage, ob letztere mit dem beim Schmelzprozeß eingehenden Äquivalent der Wärmemenge identisch ist oder nicht. Dies würde der Fall sein, wenn die gesamte Wärme durch Vermittlung der unteren Kupferplatte dem Eis zugeführt würde. Dem ist nun wohl nicht so, denn es entsteht sicherlich ein Verlust durch Strahlung, d. h. durch „äußere

Wärmeabgabe“ an die auf anderer Temperatur befindliche, umgebende Luftmenge und zwar aus der Flüssigkeitsschicht heraus sowie von den Seiten der unteren Kupferplatte. Es fragt sich nun, ist dieser Verlust so gering, daß er vernachlässigt werden darf? Für die Flüssigkeitsschicht bei ihrer geringen Dicke von 0,158 cm und somit geringen Mantelfläche ist diese Frage ohne weiteres zu bejahen, da der Koeffizient der äußeren Wärmeleitung sicher nicht größer als der des Kupfers ist, der nach Riecke[1] (beim Temperaturüberschuß um 1^0) für die von einem Quadratzentimeter der Oberfläche in einer Sekunde abgegebene Wärmemenge 0,00022 beträgt. Wenn aber wie hier die Temperaturdifferenz zwischen dem erwärmten Körper und seiner Umgebung klein ist, so kann man für die Abkühlungsgeschwindigkeit aus dem Stefan'schen Gesetz für die in einer Sekunde ausgestrahlte Wärmemenge die vereinfachte Formel setzen:

$$Q = h\,O\,\vartheta,$$

wo h für Kupfer den oben genannten Koeffizienten bezeichnet, O die ausstrahlende Fläche und ϑ die Temperaturdifferenz bedeutet. O berechnet sich aus den Dimensionen zu 52,65 cm, und es würde für 1^0 Temperaturdifferenz $Q = 0{,}012$ g cal zu setzen sein. Zur Berechnung von ϑ ist hervorzuheben, daß nach den Versuchen im Mittel als Temperatur der unteren Kupferplatte 2^0 gesetzt werden darf. Wie groß ist nun die Temperatur der Luft an den Seiten der Platte zu setzen? Wenn man in Rücksicht zieht, daß infolge der Zimmertemperatur eine nicht unerhebliche Menge Eis zum Schmelzen gebracht wird, so gestattet das umgekehrt den Schluß, daß in unmittelbarer Nähe des Eises die Lufttemperatur eine sehr niedere sein muß, daß sie sich zweifellos nur um wenige Grade von

[1] Lehrbuch der Phys., Bd. II, p. 643, 1902.

der mittleren Temperatur des Kupfers unterscheidet. Läßt sonach die Theorie bereits vermuten, daß der Einfluß der äußeren Wärmeleitung vernachlässigt werden darf, so lehrt der Versuch, daß eben diese vierte Forderung tatsächlich erfüllt ist, also der Einfluß durch Strahlung oder äußere Wärmeleitung außer Acht gelassen werden kann. Je mehr nämlich die Kupferplatte in das Eis einschmolz, in gleichem Maße mußte die Strahlung ausgeschaltet werden, d. h. es hätte sich ein stetes Anwachsen der Schmelzwassermengen bemerkbar machen müssen. Daß dies bei den Versuchen niemals bemerkt wurde, bestätigt somit unsere Vermutung. An dieser Stelle mag noch die Frage erläutert werden, ob nicht das allmähliche Einschmelzen ins Eis, und somit die Vergrößerung der an der Kupferplatte wirkenden Eisfläche das Resultat beeinflussen würde. Letzteres hätte eine Änderung des Potentialgefälles unserer Wärme involviert, und die Temperatur an den Grenzschichten der Flüssigkeit hätte sich entsprechend verschieben müssen. Diese Wanderung wurde allerdings beobachtet, sobald man über eine gewisse Grenze des Einschmelzens hinausgehen wollte. Ließ man die Platte jedoch nicht über 5 mm tief einschmelzen, so durfte die Temperatur als konstant angesehen werden und auch dieser Einfluß unberücksichtigt bleiben. Eine Fortsetzung der Versuche über diese Grenze hinaus verbot sich übrigens schon aus dem Grunde, damit etwaige äußere Wärmewirkungen auf den Eisblock vermieden wurden. Hierhin gehört der strahlende Einfluß der oben im Glasgefäß befindlichen Wärmequelle. Zur Elimination dieser Wirkung war allerdings das Glasgefäß mit einer dicken Filzhülle umgeben und die untere Kupferplatte am Glasgefäß mit Kitt befestigt, der als seitlicher Isolationsmantel diente.

Es sind somit die für unsere eingangs dieses Abschnittes genannte Formel aufgestellten vier Bedingungen

als erfüllt anzusehen, und wir finden für den Koeffizienten der inneren Wärmeleitung:

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{(t_1 - t_2)\, q.}$$

In der Anwendung dieser Formel ist, um auch das noch zu erwähnen, vorausgesetzt, daß innerhalb der Flüssigkeitsschicht Strömungen vermieden werden. Da jedoch nach den Untersuchungen von R. Wachsmuth[1] bei Anwendung der Weber'schen Lamellenmethode selbst bei einer Erweiterung des Abstandes der Kupferplatten bis auf 1,2 cm Strömungen nicht eintreten, so darf sicherlich bei dem gewählten Abstande von 0,158 cm diese Voraussetzung ohne weiteres gemacht werden. Es bedarf übrigens wohl kaum der Erwähnung, daß die Anwesenheit der drei kleinen Glasstückchen als fester schlechter Wärmeleiter den Vorgang der Wärmeleitung in der Flüssigkeitslamelle kaum modifiziert. Denn diese Substanzen haben ein Wärmeleitungsvermögen, das nahezu von gleicher Größenordnung ist, wie das der Flüssigkeiten. Zudem macht die Summe der diesen 3 Stückchen zukommenden Flächen kaum den 400sten Teil der Flüssigkeitsfläche aus.

Wir sahen bereits, daß wir als Maß für unsere Wärmemenge Q das Äquivalent des abfließenden Schmelzwassers zu setzen hatten. Wir verstehen nun unter der Schmelzwärme eines Körpers diejenige Wärme, die nötig ist, um 1 g von demselben zu schmelzen. Für Wasser bezeichnen wir sie als Eiskalorie, das ist die zum Schmelzen der Masseneinheit Eis notwendige Wärmemenge. Wir setzen sie nach Kohlrausch[2] $= 80{,}1\ \mathrm{cal}_{15}$ und finden somit für Q den entsprechenden Wert, indem wir die pro Sekunde aufgefangene Menge des Schmelzwassers mit 80,1 multiplizieren.

[1] Dissert. Leipzig 1892.

[2] Lehrbuch der praktischen Phys., p. 179, 1901.

Wenn es hier schon gestattet sein soll, eine Kritik der Methode bezüglich der Wärmeleitung einzuschalten, so ist ein kurzer Vergleich mit den zu gleichem Zwecke ersonnenen Methoden naheliegend. Innerhalb dieser kann man zwei Gruppen unterscheiden, die Säulen- und die Lamellenmethode. Bei der ersteren wurde zumeist eine lange Flüssigkeitsschicht untersucht, da man die bei einer dünnen Schicht an der Grenze des berührenden Erwärmungsapparates auftretende Diskontinuität der Wärmeleitung fürchtete. Man beachtete aber zu wenig, daß selbst bei möglichst guten Vorkehrungen gegen seitliche Einflüsse Strömungen auftreten.

Offenbar genügen bei der langen und dünnen Flüssigkeitssäule schon sehr geringe Unregelmäßigkeiten, sei es in dem Erwärmungsgefäß, sei es im umgebenden Mantel, um das statische Gleichgewicht der aufeinander geschichteten Lagen verschiedener Temperatur und daher verschiedenen spezifischen Gewichtes zu stören. Zur ersten Gruppe gehören die Arbeiten von Despretz[1], der wohl als erster eine Formel für das Gesetz der Wärmeleitung in einer Flüssigkeit aufstellte, von Paalzow[2], der ausgehend vom elektrischen Leitvermögen in ähnlicher Weise für verschiedene Flüssigkeiten qualitative Messungen anstellte, die jedoch, wie der Verfasser hervorhebt, nicht als definitive zu betrachten sind. Auch die Arbeit von Ångström[3] sei erwähnt, da nach dieser Lundquist[4] die ersten brauchbaren absoluten Werte bestimmte. In der Arbeit von Chree[5], die noch angezogen werden mag, wurden im Gegensatz zu den bisher erwähnten Abhandlungen Temperaturänderungen zuerst mit einem horizontal

[1] Pogg. Ann. 46, p. 340, 1839.
[2] „ „ 134, p. 618, 1868.
[3] „ „ 123, p. 638, 1864.
[4] Undersöking etc. Upsala Universitets Årsskrift 1869.
[5] Proc. Roy. Soc. — London — 42, p. 300 } 1887.
„ „ „ „ 43, p. 30 }

gespannten Bolometerdrahte gemessen. Alle diese genannten Untersuchungen kranken jedoch mehr oder weniger an den bei der Säulenmethode nahezu unvermeidlichen Strömungen, die natürlich eine Untersuchung der Wärmeleitung mehr oder weniger illusorisch machten.

Etwas eingehender müssen wir uns mit der zweiten Gruppe befassen, der sogenannten Lamellenmethode, wie sie unserer Untersuchung zugrunde liegt. Die ersten Versuche dieser Art stammen von Guthrie[1], der zwei Hohlkegel mit den Grundseiten übereinander stellte und zwischen beide eine Flüssigkeitslamelle brachte. Seine beiden Untersuchungen haben relative Bestimmungen zum Ziele und heben verschiedene Umstände hervor, die für die angewandte Methode von Einfluß sind. Die Art, wie die möglichen Fehlerquellen zu vermeiden sind, ist nicht angegeben, sodaß ein Urteil über die Genauigkeit und den Wert der Versuche dahinstehen muß. Die eigentliche Vervollkommnung der Methode verdanken wir der bereits zitierten Arbeit von H. F. Weber[2]. Sie läßt bezüglich der Genauigkeit wohl nichts zu wünschen übrig, unterscheidet sich jedoch von der hier benutzten durch eine recht komplizierte Formulierung der Gesetze, auch ist bei der größeren Zahl der in Rechnung zu setzenden Faktoren die Wahrscheinlichkeit der Fehlerquellen eine größere als bei der für unsere Methode geltenden einfachen Beziehung. Diese macht allerdings die Erfüllung einer Reihe von Voraussetzungen zur Pflicht, die nicht immer ganz leicht zu übersehen sind, jedenfalls bezüglich der Zeit der Beobachtung gewisse Grenzen vorschreiben. Die Messung bei H. F. Weber geschah gleichfalls auf thermoelektrischem Wege. Eine Modifizierung seiner Resultate stammt von Lorberg[3], der unter Zugrundelegung der Poisson'schen

[1] Phil. Trans 159, p. 637, 1869.
„ Mag. 35, p. 283, 1868 und 37, p. 468, 1869.
[2] Wied. Ann. 10, p. 103, 1880.
[3] „ „ 14, p. 291, 1881.

Gleichungen der „Théorie mathematique de la chaleur“ die von Weber gemachten vereinfachenden Annahmen nicht in jeder Beziehung bestätigt fand.

Die weiter zu nennenden Arbeiten von Christiansen[1] und Henneberg[2] geben nur relative Messungen, insofern sie die Wärmeleitung einer Flüssigkeitslamelle mit der einer Luft- bezw. Glaslamelle in einem Dreiplattensystem vergleichen. Die Arbeit von G. Jäger[3] unterscheidet sich nur dadurch von den eben genannten, daß er nicht thermometrisch, sondern thermoelektrisch das stationäre Wärmegefälle verfolgt.

Mit Übergehung einiger anderer Arten der Bestimmung der inneren Wärmeleitung soll auf die bereits erwähnte Arbeit von R. Weber[4] eingegangen werden. Herr Weber legt die analoge Beziehung für innere Wärmeleitung zugrunde, der Unterschied der Methoden gipfelt in der Bestimmung der Wärmemenge Q, die dort auf elektrischem Wege zugeführt und gemessen wird. Eine Korrektion, die erforderlich ist, weil ein Teil der Energie vor Eintritt in die Flüssigkeit an die Umgebung abgegeben wird, läßt sich durch zwei Hilfsmessungen leicht ermitteln, so daß an Einfachheit und Exaktheit jene Methode der hier untersuchten jedenfalls gleichkommt. Überhaupt liegt die Schwierigkeit unserer Methode weniger auf theoretischem Gebiete als auf experimentellem. Die Zeitdauer eines Versuches ist eine beschränkte, da die Kupferplatte rasch in das Eis hineinschmilzt. Eine große Gefahr für die Genauigkeit liegt in dem sich bildenden Schmelzwasser selbst, weil dies leicht zwischen Eisblock und Kupferplatte haften bleibt und somit ein schlecht leitendes Übergangsmedium repräsentiert. Zu seiner Verdrängung wird sich häufig ein gewisser Überdruck nicht vermeiden lassen,

[1] Wied. Ann. 14, p. 23, 1881.
[2] „ „ 36, p. 146, 1889.
[3] Wiener Ber. 99, p. 245, 1890.
[4] Ann. d. Phys. 11, p. 1047, 1903.

der allerdings den Vorgang dann im entgegengesetzten Sinne beeinflußt und günstigen Falles bei einer Rechnung mit mittleren Werten den erstgenannten Fehler gerade kompensieren kann, was aus gleich großen Schmelzwassermengen geschlossen werden darf. Die Schwäche unserer Methode liegt somit, was die Wärmeleitung angeht, in der nicht zu vermeidenden Rechnung mit Mittelwerten, über deren Fehlergrenze Angaben sich kaum werden machen lassen. Gleichwohl gestattet die Methode bei vorsichtiger Handhabung das Wärmeleitvermögen von Flüssigkeiten jeglicher Natur und verschiedenster Konzentration mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, wenn man davon Abstand nimmt, Lösungen zu untersuchen, deren jeweilige Konzentrationen geringe Differenzen aufweisen. Aus diesem Grunde beschränkte sich die Bestimmung auf Lösungen von $^1/_1$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$, $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ normal.

B. Elektrische Leitfähigkeit.

Gehen wir nun zu den Untersuchungen des elektrischen Leitvermögens über, so werden wir im Gegensatz zu dem oben für die Wärmeleitung Ausgeführten hier nicht nur eine sehr enge Begrenzung hinsichtlich der Anwendbarkeit der Methode erkennen, sondern auch mit Rücksicht auf die sonst üblichen Bestimmungen für die Exaktheit der Untersuchungen manches zu wünschen übrig finden.

Die Ausführung dieses Teiles der Arbeit geschah an der Hand der von F. Kohlrausch und L. Holborn geschaffenen Abhandlung „Das Leitvermögen der Elektrolyte“.* Des weiteren dienten als Grundlage die Untersuchungen von F. Kohlrausch und M. E. Maltby

* Anmerkung. Da diesem Werke ein ausführliches Literaturverzeichnis aller einschlägigen Arbeiten beigefügt ist, konnte auf die Quellenangabe an dieser Stelle verzichtet werden.

über das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkali-Chloriden und Nitraten[1].

Für das elektrische Leitvermögen gilt die Beziehung:

$$\varkappa = \frac{l}{f} \cdot \frac{1}{w},$$

wo l die Länge, f den Querschnitt und w den Widerstand der Flüssigkeitssäule bedeutet. Der Widerstand wird in Ohm gemessen, die Länge in cm, der Querschnitt in cm im Quadrat. Das Verhältnis $\frac{l}{f}$ bezeichnet man als Kapazität mit dem Buchstaben C und findet entsprechend:

$$C = \varkappa \cdot w.$$

Zur Berechnung des Leitvermögens $\varkappa$ würden wir also die Kapazität unserer Kupferplatten zu bestimmen haben, indem wir unter ihrer Kapazität genauer den von ihnen begrenzten Raum zur Flüssigkeitsaufnahme verstehen wollen. Wir finden sogleich, daß ihre Kapazität außerordentlich klein ist — nämlich aus den Dimensionen berechnet 0,0014041 —, so daß der Widerstand bei gut leitenden Flüssigkeiten ein sehr geringer werden muß. Da aber erfahrungsgemäß exakte Messungen im allgemeinen einen Widerstand von mindestens 10 Ohm voraussetzen, war man auf die Untersuchungen schlecht leitender Flüssigkeiten oder sehr verdünnter Lösungen angewiesen, oder war gezwungen, die elektrische Messung auf anderem Wege vorzunehmen. Daß zur Bestimmung Wechselströme gewählt wurden, bedarf kaum der Erwähnung, wohl aber mag hervorgehoben werden, daß als Induktor der von Nernst angegebene Saitenunterbrecher, wie er zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten dient, sich am vorteilhaftesten erwies, besonders bei

[1] Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt, Bd. III, p. 154, 1900.

nicht zu hohen Tönen, was durch locker gespannten Draht erreicht wurde.

Hinsichtlich der Fehlerquellen, die bei der Messung mit Wechselströmen und Telephon statthaben, wurde der Einfluß der Stromwärme bei Anwendung obigen Induktors mit Vorschaltwiderstand so gering erfunden, daß selbst bei längerem Schließen des Stromes eine Wirkung nicht zu verzeichnen war.

Entsprechend der schon hervorgehobenen Schwierigkeit bei der Untersuchung gut leitender Flüssigkeiten war ein Tonminimum im Telephon nicht zu fixieren, eben infolge zu geringen Widerstandes und demgemäß auftretender Polarisation. Auch eine Schwächung des Induktionsstromes durch Nebenschaltung, wenn man die Ursache in einer Unsymmetrie des Telephons suchen wollte, führte nicht zum Ziele. Wurde jedoch der Widerstand durch geeignete Wahl verdünnter Lösungen oder schlecht leitender Flüssigkeiten entsprechend erhöht, so ließ sich unschwer und mit Sicherheit die Einstellung an der Meßbrücke ermitteln. Die Oberflächengröße der Kupferplatten mit 112 cm im Quadrat ließ die meist übliche Platinierung überflüssig erscheinen, ganz abgesehen davon, daß diese nach jeweiliger Reinigung der Platten hätte erneuert werden müssen, was mit Rücksicht auf die ganze Anordnung der Apparate in festem Aufbau recht umständlich gewesen wäre. Der Einfluß der Selbstinduktion, der hätte in Frage kommen können, wurde vermieden durch entsprechende Führung der Drähte, durch Herabminderung der Wechselzahl und Steigerung des Widerstandes.

Die Wirkung der Kapazität war bereits dadurch modifiziert, daß sehr große Widerstände nicht in Betracht kamen, und die Wechselzahl gering gewählt war. Ein entsprechendes Einschalten von veränderlichen Kapazitäten blieb wirkungslos, es war eben in erster Linie die Polarisation, die ihre Wirkung in guten Leitern geltend machte.

Man hätte zwar den Fehler der Polarisation durch absichtliches Einschalten einer solchen in einem Nachbarzweige kompensieren können, jedoch die Ungenauigkeit, die in der Messung sehr kleiner Widerstände einmal enthalten ist, kaum beseitigt.

Wir sehen hier schon unserer Methode eine feste Grenze gesetzt, wenigstens solange man die Kapazität nicht entsprechend vergrößern wollte, was bis zu einem gewissen Grade ohne Gefahr für Wärmeströmungen allerdings noch möglich, jedoch mit entsprechend neuen Komplikationen für experimentelle Durchführung verknüpft gewesen wäre. Auch hätte man sowieso keine ausreichende Größe der Kapazität erzielt.

In dieser Beschränkung auf verdünnte Lösungen liegt aber ein wesentlicher Nachteil unserer Methode, schon deshalb, weil man gezwungen ist, auf die übliche Tabelle der Leitvermögen von Normalflüssigkeiten zu verzichten, da selbst $^1/_{100}$ KCl normal genaue Bestimmungen der Kapazität unserer Kupferplatten infolge allzu geringen Widerstandes nicht erwarten läßt. So war man gezwungen, mit diesen Normalflüssigkeiten zunächst ein Widerstandsgefäß als Vergleichskapazität zu aichen und mit diesem dann die Bestimmung des Leitvermögens von $^1/_{1000}$ KCl normal vorzunehmen. Mit der so bestimmten $^1/_{1000}$ KCl Normallösung wurde die Kapazität der Kupferplatten zu 0,001365 bestimmt. Abgesehen von den Schwierigkeiten eines solchen Verfahrens werden naturgemäß die Fehlerquellen vermehrt, zumal vielleicht eine noch verdünntere Lösung, etwa $^1/_{10000}$ KCl, am Platze gewesen wäre. Je verdünnter eine Lösung, um so schwieriger wird eine genaue Bestimmung, nicht zum wenigsten, weil die Herstellung der Lösungen selbst schon nicht geringe Schwierigkeiten macht, wie sie Teil II dieser Arbeit erkennen läßt. Bei den Untersuchungen wurde das geaichte Widerstandsgefäß zur Kontrolle aller elektrischen Messungen benutzt, indem man die Lösung auf nahezu gleiche Temperatur

brachte, wie sie im Mittel zwischen den Kupferplatten herrschte. In der Benutzung dieses Kontrollgefäßes liegt schon das Eingeständnis, daß, so brauchbar auch die Lamellenmethode für die Wärmeleitung sein mag, eine exakte Widerstandsmessung zur Bestimmung elektrischer Leitfähigkeiten von ihr nicht verlangt werden kann.

Gleichwohl wurde versucht, die Genauigkeit in den Untersuchungen nach Möglichkeit durchzuführen, und es werden diese Messungen hinsichtlich der Ausführung im nun folgenden zweiten Teile Platz finden.

Zweiter Teil.

Ansatz und Ausführung einiger Messungen.

1. Lösungen.

Wie schon hervorgehoben ist, handelt es sich bei der Herstellung der Lösungen zunächst um die Bestimmung einer exakten Normalflüssigkeit. Als solche wurde Chlorkalium gewählt. Das entsprechende Molekulargewicht wurde zu 1 l Lösung bei 18° gelöst. Gleichzeitig erfolgte mit Pyknometer eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach der Formel $s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$ (siehe unten). Dasselbe Pyknometer diente zur Herstellung der Lösungen, soweit diese nicht bei größeren Verdünnungen zweckmäßiger und rascher mit genauen Büretten dargestellt wurden. Als Lösungsmittel wurde Kahlbaum'sches Wasser benutzt, die Temperaturen wurden mit dem bereits früher geaichten Thermometer bestimmt.

Den Anfang der Messungen machte die Aichung des Pyknometers, das als 100 ccm Flasche in hinreichend engem Halse eine Marke trug und mit Wasser, wie folgt, kalibriert wurde:

99,811 g	von	19°9	entsprechen	99,999 ccm	bei 18°
99,831 g	„	20°1	„	100,008 „	„ 18°
			Mittel	$100{,}003_5$.	

Die Herstellung des KCl erfolgte aus reinstem Salz nach Umkristallisierung.

Es wurden gelöst 7,455 g KCl — in Luft gewogen — zu 100 ccm Lösung bei 18°.

Das spezifische Gewicht wurde nach oben genannter Formel, wie folgt, bestimmt:

$m = 57{,}89675$ Pyknometer mit KCl,
$w = 55{,}3275$ „ „ H_2O
$Q = 0{,}9990$ d. h. bei 15°, 7 (Kohlrausch, Tab. 4)
$\lambda = 0{,}001276$ bei 764,5 Hg und 16°, 5 (Tab. 6)
$s = \mathbf{1{,}04490}$ — es soll sein **1,04492** —.

In analoger Weise wurden die übrigen Lösungen bestimmt, allerdings mit dem Unterschiede, daß die KCl Lösungen aus älterem Wasser, das bereits Spuren von Verunreinigungen zeigte, hergestellt wurden, während man später frisch bezogenes Wasser verwenden konnte, dessen Leitfähigkeit zu $7{,}10^{-6}$ bestimmt wurde.

2. Bestimmung einer Vergleichskapazität.

Als solche wurde ein Widerstandsgefäß von der gewöhnlichen U-form gewählt. Auf dem Glas wie an den Elektrodendeckeln waren Marken eingeritzt, um stets die gleiche Stellung innehalten zu können. Das Gefäß wurde geaicht mit $^1/_1$, $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ KCl normal. C wurde gefunden, wie folgt:

	$^1/_1$ KCl	$^1/_{10}$	$^1/_{100}$
C	2,925	2,9566	2,9269
	2,941	2,912	2,917
	2,9016	2,916	2,930
Mittel:	2,9225	2,9262	2,9245

Die Größe der Vergleichskapazität wurde gesetzt = 2,9244.

3. Leitvermögen von $^1/_{1000}$ KCl normal.

In dem so geaichten Gefäße wurde die $^1/_{1000}$ KCl Normallösung bestimmt:

$10^0,85$	=	0,00011711
$11^0,9$	=	11974
$12^0,8$	=	12291
$13^0,3$	=	12452
$15^0,3$	=	13169.

Diese Werte wurden zu den Temperaturen graphisch aufgetragen, und dann aus entsprechender Kurve folgende Tabelle entnommen:

8^0	= 0,00011145	16,0
9^0	= 11315	19,5
10^0	= 11510	23
11^0	= 11740	27
12^0	= 12010	31
13^0	= 12320	35
14^0	= 12670	39
15^0	= 13060	

Das nahezu regelmäßig konstante Wachsen der Differenzen rechtfertigt eine Extrapolation, selbst bis auf 8^0. Jedenfalls erscheinen die Werte genau genug, um hiermit die Kapazität der Kupferplatten bestimmen zu dürfen. Es lassen sich obige Werte sehr leicht in Einklang bringen mit dem für 18^0 feststehenden Leitvermögen, wenn man bis 18^0 extrapoliert und berücksichtigt, daß die Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers, die unter 5. bestimmt wird, mit $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ in Rechnung zu setzen ist.

4. Bestimmung der Kapazität der Kupferplatten.

Mit der unter 3. bestimmten $^1/_{1000}$ KCl Normallösung wurde die Kapazität zu 0,001365 berechnet. Der Widerstand der Lösung bei 8^0 895 betrug 12,16 Ohm; bringt

man den Widerstand der Zuleitung mit 0,08 Ohm in Abzug, so ergibt sich für C der obige Wert. Durch Rechnung war C aus den Dimensionen zu 0,0014041 gefunden.

Man legte naturgemäß ersteren Wert den elektrischen Messungen, letzteren denen der Wärme zu Grunde, denn für diese gelten die Glasklötzchen als gleich schlechte Wärmeleiter, während sie für das elektrische Leitvermögen ausfallen müssen. Für dieses spielt auch noch eine wesentliche Rolle die Größe der Spitzen unserer Thermoelemente, sodaß jedenfalls die Differenz zur Genüge erläutert scheint.

5. Durchführung einer Bestimmung beider Leitvermögen für Wasser.

Als solches wurde dasjenige benutzt, aus dem die KCl Lösungen hergestellt wurden.

Für die Wärmeleitung wurde die Größe des Schmelzwassers, wie folgt, ermittelt:

1. Schmelzwasser für eine Minute:	2. Schmelzwasser durch Einfluß der Zimmertemperatur für zwei Minuten:
	4,8
	4,2
7,6	4,6
7,4	5,0
7,8	4,8
7,8	4,0
7,6	4,6
7,8	4,4
7,8	4,6
Mittel: 53,8 : 7 = 7,686	Mittel: 41,0 : 9 = 4,55
— 2,277	= 2,277 pro Minute.

5,409 ccm Schmelzwasser pro Minute.

Die Temperatur der oberen Lötstelle t_1 betrug $11^0, 50$
„ „ „ unteren „ t_2 „ $3^0, 19$
$t_1 - t_2 = 8^0, 31.$

Für das Wärmeleitvermögen galt die Beziehung:

$$\lambda = \frac{Q}{t_1 - t_2} \cdot \frac{d}{q}$$

$\frac{d}{q}$ war $= 0{,}0014041$ Q ist $= \frac{80{,}1}{60}$ · Schmelzwasser.

Als konstanter Faktor für logarithmische
Rechnung ist zu setzen . . . . . $0{,}0014041 \cdot \frac{80{,}1}{60}$
$= 0{,}27287 - 3$

$$\frac{\text{Schmelzwasser}}{t_1 - t_2} = \frac{5{,}409}{8{,}31} \qquad + \frac{= 0{,}81352 - 1}{0{,}08639 - 3}$$

$$\lambda = \mathbf{0{,}001220.}$$

Für das elektrische Leitvermögen gilt:

$$\varkappa = \frac{l}{f} \cdot \frac{1}{w}; \quad \frac{l}{f} = 0{,}001365$$

Als konstanter logarithmischer Faktor ist
zu setzen . . . . . $0{,}13507 - 3$

Der Widerstand wurde bestimmt . . . $= 1{,}93346$ —
$0{,}20161 - 5$

$$\mathbf{10^5 \varkappa = 1{,}591.}$$

Dritter Teil.

Tabellarische Zusammenstellung solcher Messungen für KCl, CCl_3 COOH und H_3 BO_3 mit Rücksicht auf die Beziehung beider Leitvermögen zueinander.

Tabellarische Zusammenstellung der Leitvermögen für KCl, CCl_3 COOH, H_3 BO_3.

	λ			$\varkappa$			$\lambda/\varkappa$
	Schmelzmenge pro Minute	$t_1 - t_2$	$10^5\,\lambda$	Mittl. Temp.	$10^5\,\varkappa$	Äquivalent-Leitvermögen $10^2\,\varkappa$	$10^3\,\lambda/\varkappa$
KCl							
$^1/_1$	10,5	11°,12	177,0	8°,835	8006	8,006	22,10
$^1/_{10}$	9,5	10°,26	173,6	9°,47	921,3	9,213	18,84
$^1/_{100}$	8,75	10°,77	152,3	9°,305	100,3	10,030	15,18
$^1/_{1000}$	7,0	9°,71	135,1	8°,895	11,3	11,300	11,95
$^1/_{10000}$	6,84	10°,50	122,1	9°,6	1,3	13,000	9,3
CCl_3 COOH							
$^1/_1$	12,9	12°,48	193,8	9°,24	79320	79,320	2,44
$^1/_{10}$	12,1	12°,79	173,3	9°,745	8650,7	86,507	2,00
$^1/_{100}$	9,58	11°,07	162,2	10°,65	900	90,0	1,80
$^1/_{1000}$	8,65	10°,32	146,2	9°,51	95,7	95,7	1,52
$^1/_{10000}$	6,72	10°,25	123,8	9°,535	10,04	100,4	1,23

	λ			$\varkappa$			$\lambda/\varkappa$
	Schmelzmenge pro Minute	$t_1 - t_2$	$10^5\,\lambda$	Mittl. Temp.	$10^5\,\varkappa$	Äquivalent-Leitvermögen $10^2\,\varkappa$	$10^3\,\lambda/\varkappa$
H_3BO_3							
$^1/_{10}$	8,625	11°,58	139,7	9°,16	1,465	0,01465	9536
$^1/_{100}$	8,5	11°,83	134,7	8°,88	1,315	0,1315	1024
$^1/_{1000}$	7,8	11°,77	124,2	9°,56	1,222	1,222	101,6
$^1/_{10000}$	6,9	10°,55	122,6	9°,58	1,190	11,9	10,3

In Erläuterung der Tabelle wird hervorgehoben, daß für $^1/_{10000}$ KCl der Wert von $\varkappa$ bereits dahin modifiziert ist, daß die Leitfähigkeit des Wassers in Rechnung gesetzt ist. Die Bestimmung für $^1/_1$ H_3BO_3 mußte fortfallen, da sich das Äquivalentgewicht in Wasser nicht löst. Die Leitfähigkeit von H_3BO_3 ist dabei eine so schlechte, daß bei jeder Berechnung von $\varkappa$ die Leitfähigkeit des Wassers hätte in Rechnung gebracht werden müssen. Man erhält jedoch auch so ein übersichtliches Bild, da für alle 4 Lösungen (bei gleicher Größenordnung der Leitfähigkeit) nur ein konstanter Faktor in Abzug zu bringen ist.

Betrachtet man nun zum Schluß die in der Tabelle zusammengestellten Werte, so darf man aus ihnen naturgemäß keine so weitgehenden Schlüsse ziehen, wie es Arbeiten der Reichsanstalt, die hier als Vorbild dienten, gestatten würden. Die absolute Genauigkeit der Werte muß schon aus dem einfachen Grunde negiert werden, weil die zu Gebote stehenden Mittel für solche Messung nicht ausreichten oder ausreichen konnten. Lassen sich somit streng formulierte Gesetze für die Wärme- und Elektrizitätsleitung der hier untersuchten Lösungen in ihrer Zahlenmäßigkeit nicht ableiten, so gestatten sie dennoch wichtige Schlüsse, die als Beitrag zur Erforschung eines bisher noch nicht aufgeklärten Gebietes eben des

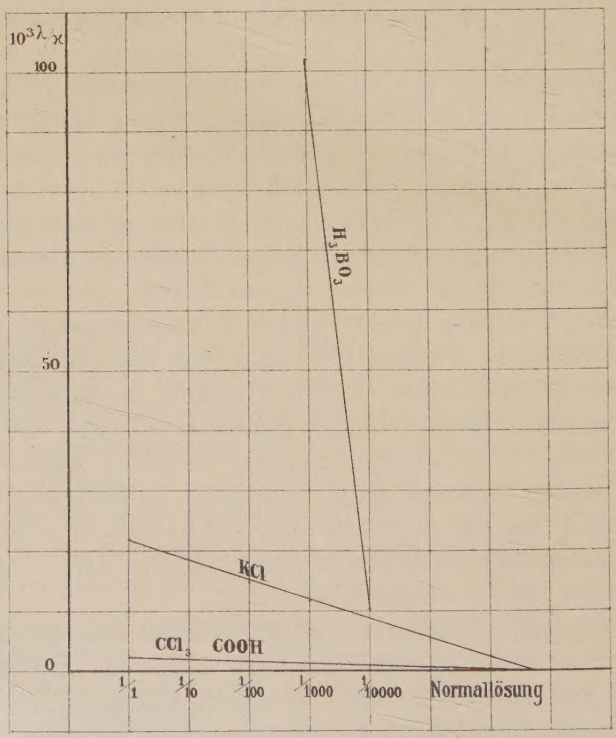
Zusammenhanges der Wärme- und Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten dienen mögen. Ganz allgemein ist durch die gefundenen Werte der Nachweis erbracht, daß beide Leitvermögen in engster Wechselbeziehung stehen müssen. Denn mit abnehmender Konzentration von $^1/_1$ bis $^1/_{10000}$ nehmen beide in einer für jede Lösung speziell fixierten Gesetzmäßigkeit ab. Bei $^1/_{10000}$ hat dann die Wärmeleitung in jedem einzelnen Falle insofern nahezu ein Minimum erreicht, als sie sich hier dem des Wassers bereits bis auf ein geringes nähert. Die elektrische Leitfähigkeit allerdings erweist sich als ein empfindlicheres Reagens, doch spielt in dieser Verdünnung die Leitfähigkeit des Wassers bereits eine erhebliche Rolle, besonders wenn es sich um schlechtleitende Flüssigkeiten, wie Borsäure, handelt.

Bezüglich der erwähnten Gesetzmäßigkeit ist zu sagen, daß stets Hand in Hand mit einer erhöhten Leitfähigkeit der Elektrizität auch ein höheres Wärmeleitvermögen sich darstellt. Hieraus kann man umgekehrt den Schluß ziehen, daß die Fortpflanzung der Wärme auf Bewegungen der nämlichen materiellen Teilchen beruhe, mit denen wir es im galvanischen Strome zu tun haben. Die in elektrischer Beziehung besser leitende Trichloressigsäure übertrifft auch im Wärmeleitvermögen das des Chlorkaliums um ein beträchtliches. Setzen wir beide in Gegensatz zu der äußerst schlecht leitenden Borsäure, so sehen wir, wie auch das Wärmeleitvermögen der Borsäure hinter dem der beiden anderen ganz erheblich zurückbleibt, denn während wir bei KCl und CCl_3 COOH für $10^5\,\lambda$ bis zu 177 bezw. 194 gelangen, kommen wir bei der Borsäure über den Wert 140 nicht hinaus.

Diese Erscheinungen weisen auf einen Zusammenhang mit dem Grade der jeweiligen Dissoziation hin und lassen auch für die Wärmeleitung eine Abhängigkeit von der Zahl der freien Molekeln vermuten. Um zu versuchen, ob die Wärmeleitung etwa den Anionen in größerem

Maße zukommt als den Kationen, wurde noch die Wärmeleitung von Kupfersulfatlösungen (2,5 % und 10 %) untersucht, während Gleichstrom die Flüssigkeit zwischen den Kupferplatten elektrolysierte. Allein es ließ sich bei aller Sorgfalt keine meßbare Abhängigkeit von der Stromrichtung nachweisen.

Von besonderem Interesse erschien der Quotient unserer Werte beider Leitvermögen (natürlich für äquivalente Konzentrationen). Er ist in der letzten Spalte der Tabelle als $10^3 \lambda/\varkappa$ dargestellt. Es wurden die Werte dieses Verhältnisses zu den Konzentrationen der Lösung, wie folgt, graphisch aufgetragen.



Die Kurven zeigen zunächst in allen 3 Fällen, daß der Quotient mit wachsender Verdünnung und zwar, wie es scheint, nahezu proportional abnimmt, um sich einem Grenzwerte zu nähern und zwar wohl dem, welcher der Verhältniszahl für absolut reines Wasser entspricht. Dabei ist für die Kurve der Borsäure die Leitfähigkeit des Wassers bereits so erheblich in Ansatz zu bringen, daß sie vermutlich demselben Punkte zustreben dürfte, wie die beiden anderen Kurven. Je stärker die Dissoziation, umso flacher verläuft die Kurve oder umgekehrt aus dem Neigungswinkel der Kurve müßte sich der Dissoziationsgrad der Lösungen ermitteln lassen.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Landes-Universität Rostock angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Matthiessen und Herrn Prof. Dr. Wachsmuth auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Insonderheit bin ich Herrn Prof. Dr. Wachsmuth für Überlassung dieser Arbeit und seine freundlichst gewährten Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.